PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C09J 193/00, 133/02, 191/06

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 97/26307**

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. Juli 1997 (24.07.97)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/00172

(22) Internationales Anmeldedatum: 16. Januar 1997 (16.01.97)

(30) Prioritätsdaten:
196 01 697.5 18. Januar 1996 (18.01.96) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: WACKER-CHEMIE GMBH [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: FIGGE, Reiner [DE/DE]; Buchenstrasse 3, D-84539 Ampfing (DE). WEISSGERBER, Rudolf [DE/DE]; Karl-Gros-Strasse 9, D-84489 Burghausen (DE).

(74) Anwälte: SCHUDERER, Michael usw.; Wacker-Chemie GmbH, Zentralabteilung PML, Hanns-Seidel-Platz 4, D-81737 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: JP, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: RE-DISPERSIBLE TACKIFYING POWDER

(54) Bezeichnung: REDISPERGIERBARE TACKIFIERPULVER

(57) Abstract

The subject matter of the invention concerns tackifying powder compositions that are re-dispersible in water and contain: a) one or several adhesive-making substances, b) 2 to 50 wt.%, referenced to the total dried mass of the adhesive-making substances, of one or several compounds from the group of the water-soluble, low-molecular homo or copolymers of olefinically unsaturated mono or dicarboxylic acids or their anhydrides, which as copolymers contain 2 to 50 mol.% other radically polymerizable monomers, and of the phenol sulphonic acid, melamine sulphonic acid and naphthalene sulphonic acid condensates, c) 0 to 30 wt.%, referenced to the total weight of polymer components, of anti-blocking agents, as well as d) 0 to 50 wt.%, referenced to the total weight of the composition, of further additives.

(57) Zusammenfassung

Gegenstand der Erfindung sind in Wasser redispergierbare Tackifierpulver-Zusammensetzungen enthaltend: a) ein oder mehrere klebrigmachende Substanzen; b) 2 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamttrockenmasse der klebrigmachenden Substanzen, einer oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe der wasserlöslichen, niedermolekularen Homo- oder Copolymerisate von olefinisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden, welche als Copolymerisate noch 2 bis 50 Mol.% weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomere enthalten, und der Phenolsulfonsäure-, Melaminsulfonsäure- und Naphthalinsulfonsäurekondensate; c) 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht polymerer Bestandteile, Antiblockmittel; sowie d) 0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, weiterer Zusatzstoffe.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Redispergierbare Tackifierpulver

Die Erfindung betrifft redispergierbare Tackifierpulver sowie Klebemittel, welche redispergierbare Tackifierpulver in Pulverform oder in Form deren wäßrigen Redispersion enthalten.

Der Einsatz als Klebemittel ist ein wichtiges Anwendungsgebiet für Polymerisate, beispielsweise Homo- oder Mischpolymerisate von Vinylestern, (Meth)acrylsäureestern oder Styrol. Ein Beispiel hierfür ist die Verwendung von Vinylacetat-Ethylen-Copolymerisaten als Fußbodenkleber (EP-A 23360, US-A 4322330). In der EP-A 620243 wird die Verwendung von Vinylester-Acrylsäureester-Copolymeren als Haftkleber oder Fußbodenkleber beschrieben. Die DE-A 3737630 (US-A 4975481) betrifft Kontaktkleber auf der Basis von Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren. Aus der EP-A 17986 (US-A 4322516) sind Haftklebemittel auf der Basis von Acrylsäureester-Vinylacetat-Ethylen-Mischpolymerisaten bekannt. Die EP-A 490191 (US-A 5196468) betrifft die Verwendung von wäßrigen Acrylatlatices als Fußbodenkleber. Die Polymerisate können dabei in den genannten Anwendungen prinzipiell in Form deren Pulver oder wäßrigen Dispersionen eingesetzt werden.

Speziell für den Einsatz als Haftkleber oder Fußbodenkleber ist oft der Zusatz von klebrigmachenden Substanzen, sogenannten "Tackifier" oder Tackifierharzen, zur Verbesserung der Klebrigkeit erforderlich. Die Tackifier können dabei ge-

löst in Weichmacher der wäßrigen Dispersion zugegeben werden (EP-A 23360). Aus der DE-A 3737360 ist bekannt, den Tackifier gelöst in organischem Lösungsmittel oder in Form dessen Schmelze der Polymerdispersion zuzugeben. Die EP-A 490191 beschreibt eine Vorgehensweise, bei der eine Schmelze aus Tackifierharz und oberflächenaktiver Substanzen der Klebemitteldispersion zugegeben wird. In der EP-A 620243 wird eine wäßrige Suspension des Tackifierharzes der Klebemitteldispersion zugegeben.

Nachteilig bei diesen Vorgehensweisen ist im Fall der Tackifier-Lösungen die Freisetzung des flüchtigen Lösungsmittels während oder nach der Verarbeitung. Die Zugabe von Tackifierharzen in Form deren Schmelze ist ein zeit- und energieaufwendiger Verfahrensschritt, der die Herstellung des Klebemittels verteuert. Bei der Zugabe wäßriger Tackifierdispersionen tritt eine normalerweise unerwünschte Verdünnung der Klebemitteldispersion auf. Weiter können wäßrige Tackifierdispersionen nicht ohne zusätzliche Verfahrensschritte homogen mit Klebemittelpulver vermischt werden.

Es bestand daher die Aufgabe, eine Tackifierzusammensetzung zur Verfügung zu stellen, mit denen sowohl pulverförmige, als auch wäßrige Klebemittel modifiziert werden können, ohne daß die obengenannten Nachteile auftreten.

Gelöst wurde die Aufgabe mit in Wasser redispergierbaren, pulverförmigen Tackifier-Zusammensetzungen, welche sich sowohl in pulverförmigen Klebemitteln als auch in wäßrigen Klebemitteldispersionen in einfacher Weise einsetzen lassen.

Gegenstand der Erfindung sind in Wasser redispergierbare Tackifierpulver-Zusammensetzungen enthaltend
a) ein oder mehrere klebrigmachende Substanzen,

b) 2 bis 50 Gew%, bezogen auf die Gesamttrockenmasse der klebrigmachenden Substanzen, einer oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe der wasserlöslichen, niedermolekularen Homo- oder Co-Polymerisate von olefinisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden, welche als Copolymerisate noch 2 bis 50 Mol% weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomere enthalten, und der Phenolsulfonsäure-, Melaminsulfonsäure-, Naphthalinsulfonsäurekondensate,

c) 0 bis 30 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht polymerer Bestandteile, Antiblockmittel, sowie

d) 0 bis 50 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, weiterer Zusatzstoffe.

Geeignete klebrigmachende Substanzen sind die üblicherweise als Tackifier eingesetzten Substanzen: Beispiele hierfür sind die Kolophoniumharze, welche auch als Balsamharze oder Tallharze bekannt sind, sowie deren Derivate wie dimerisiertes, disproportioniertes und hydriertes Kolophonium. Weitere Beispiele sind die Glykolester, Glycerinester und Pentaerythritester der Balsamharze wie Kolophoniumdiethylenglykolester, Kohlenwasserstoffharze, Polyterpenharze, Cumaron-Inden-Harze und Terpen-Phenol-Harze.

Geeignet sind auch hochsiedende Flüssigkeiten wie Butyldiglykolacetat, Butyldiglykol, Propylendiglykolether oder -ester, (2-Hydroxyethyl)phenylether und Weichmacher wie Phthalsäureester, Sebazinsäureester und Adipinsäureester. Die genannten Substanzen können auch in Form deren Gemische eingesetzt werden.

Bevorzugt sind die genannten Kolophoniumharze sowie deren Ester, Butyldiglykolacetat und (2-Hydroxyethyl)phenylether.

Als Komponente b) bevorzugt werden wasserlösliche, nicht-

neutralisierte oder teilneutralisierte Homo- oder Copolymerisate von olefinisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren oder deren Anhydride, beispielsweise Homo- oder Copolymerisate von Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure-(anhydrid), insbesonders Polyacrylsäure oder Polymethacrylsäure. Bevorzugt sind weiter Copolymere mit Acrylsäure-, Methacrylsäure- oder Maleinsäure(anhydrid)-Einheiten und Einheiten damit copolymerisierbarer Monomere, wobei insbesonders der Säureanteil in diesen Copolymeren über 80 Mol% liegt. Beispiele für copolymerisierbare Monomere sind Alkene wie Ethylen oder Propylen, Vinylaromaten wie Styrol und vorzugsweise Acrylsäureester wie Butylacrylat, Methacrylsäureester wie Methylmethacrylat, Alkylvinylether wie Methylvinylether, Methacrylamid und Acrylamid. Beispiele für bevorzugte Copolymere sind Maleinsäure/Methylvinylether-, Methacrylsäure/Methylmethacrylat- und Methacrylsäure/Acrylamid-Copolymere. Unter "wasserlöslich" ist dabei eine Löslichkeit von mindestens 10 g in 100 g Wasser bei 23°C zu verstehen.

Die Molekulargewichte der genannten Polymerisate liegen im Bereich $\leq$ 250000 g/mol, vorzugsweise $\leq$ 150000 g/mol; besonders bevorzugt beträgt das Molekulargewicht von 5000 bis 50000 g/mol, bestimmt als Gewichtsmittel, beispielsweise mittels Gelpermeationschromatographie.

Die als Komponente b) beschriebenen Polymerisate werden üblicherweise in dem Fachmann bekannten Verfahren, beispielsweise Lösungspolymerisation oder Substanzpolymerisation, hergestellt. Vielfach sind diese Polymerisate auch im Handel erhältlich.

Die Menge der Komponente b) in der Tackifierpulver-Zusammensetzung beträgt vorzugsweise von 5 bis 35 Gew%, bezogen auf die Gesamttrockenmasse der klebrigmachenden Substanz.

Mittels Neutralisation der als Komponente b) bevorzugt genannten nicht-neutralisierten oder teilneutralisierten Homo- oder Copolymerisate von olefinisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren oder deren Anhydride können Zusammensetzungen mit desaktiviertem Schutzkolloid zugänglich gemacht werden. Es wurde nämlich gefunden, daß in vielen Anwendungen sich die in den bekannten Dispersionspulvern eingesetzten Schutzkolloide negativ auf die Produkteigenschaften auswirken. Aufgrund des Schutzkolloid-Charakters der wasserlöslichen Verdüsungshilfen wird beispielsweise beim Einsatz in Klebstoffen, in vielen Fällen deren Klebrigkeit bzw. die Klebrigkeit der Tackifierzusätze wegen des Anteils an Verdüsungsschutzkolloid nachteilig beeinflußt.

Die Neutralisation kann dabei so erfolgen, daß eine Tackifierpulver-Zusammensetzung, welche bereits die entsprechende Menge an Neutralisationsmittel enthält, hergestellt wird, wobei die Menge an Neutralisationsmittel im Pulver so bemessen ist, daß sich der gewünschte pH-Bereich bei Redispergierung einstellt. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, eine nicht mit Neutralisationsmittel modifizierte Tackifierpulver-Zusammensetzung in Wasser zu redispergieren und den gewünschten pH-Bereich durch nachträgliche Zugabe von Neutralisationsmittel wie z.B. NaOH, KOH oder $Ca(OH)_2$ einzustellen.

Falls die Neutralisation gewünscht wird, sind daher in der erfindungsgemäßen Tackifierpulver-Zusammensetzung vorzugsweise noch Neutralisationsmittel enthalten. Vorzugsweise werden diese dem Pulver nach der Trocknung, gegebenenfalls in Kombination mit weiteren pulverförmigen Zusatzstoffen zugemischt. Die Menge des einzusetzenden Neutralisationsmittels richtet sich nach der jeweiligen Tackifierpulver-Zusammensetzung und dem einzustellenden pH-Wert in den, mit dem Tackifierpulver und Wasser angemachten, Klebemitteldisper-

sionen. Beispielsweise kann der geeignete pH durch Überprüfung der Redispergierbarkeit bei Einrühren von Tackifierpulver in Wasser, bei unterschiedlichen pH-Werten, leicht festgestellt werden. Als Neutralisationsmittel geeignet sind die üblichen anorganischen Basen; Beispiele hierfür sind NaOH, KOH, Ca(OH)2.

Falls Antiblockmittel zugesetzt wird, beträgt dessen Anteil vorzugsweise 4 bis 20 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht polymerer Bestandteile. Beispiele für Antiblockmittel (Komponente c) sind fein gemahlene Aluminiumsilikate, Kieselgur, pyrogen erzeugtes Siliciumdioxid, Fällungskieselsäure, kolloidales Silicagel, Micro-Silica, Kaolin, Talkum, Diatomeerde, Calciumcarbonat und Magnesiumhydrosilikate. Besonders bevorzugt sind Antiblockmittel mit mittleren Teilchengrößen von 0.1 bis 50 µm.

Die Tackifierpulver-Zusammensetzung kann, je nach angestrebtem Einsatzgebiet, gegebenenfalls noch weitere Zusatzstoffe enthalten.

Gegebenenfalls können noch 0.5 bis 20 Gew%, bevorzugt 0.5 bis 10 Gew%, bezogen auf das Basispolymerisat, Hydrophobierungsmittel, zum Beispiel auf Basis von Polysiloxanen oder Metallseifen, enthalten sein.

Weiter können noch 0.1 bis 2.0 Gew%, bevorzugt 0.1 bis 1.0 Gew%, bezogen auf das Basispolymerisat, oberflächenaktive Substanzen wie Emulgatoren oder Netzmittel enthalten sein. Beispiele hierfür sind anionische sowie nichtionische Tenside.

Gegebenenfalls können auch noch 0.5 bis 15 Gew%, vorzugsweise 0.5 bis 10 Gew%, bezogen auf das Basispolymerisat, Verdickungsmittel zum Beispiel auf Basis von hochmolekularen

Polyacrylsäuren enthalten sein.

Ein weiteres Beispiel für gebräuchliche Zusatzstoffe sind Entschäumer, welche gegebenenfalls zu einem Anteil von 0.05 bis 2.0 Gew%, vorzugsweise von 0.05 bis 1.0 Gew%, bezogen auf das Basispolymerisat, eingesetzt werden können.

Zur Herstellung der in Wasser redispergierbaren Tackifierpulver-Zusammensetzung wird die klebrigmachende Substanz, der Tackifier a) als wäßrige Dispersion oder Emulsion eingesetzt. Dieser Dispersion/Emulsion wird das Verdüsungsschutzkolloid b) vorzugsweise in Form einer wäßrigen Lösung zugesetzt und eingemischt. Es ist aber auch möglich, das Verdüsungsschutzkolloid, ganz oder teilweise, als wäßrige Lösung vorzulegen und die klebrigmachende Substanz (Tackifier) entweder in emulgierter/dispergierter Form oder direkt, in Substanz oder als Schmelze, zuzugeben. Voraussetzung für einen Einsatz nicht voremulgierter Komponente a) ist eine ausreichende Emulgierung bzw. Dispergierung in der wäßrigen Lösung der Komponente b), so daß eine homogene Dispersion bzw. Emulsion vorliegt. Die gegebenenfalls einzusetzenden Verdickungsmittel, oberflächenaktive Substanzen, Hydrophobierungsmittel, Entschäumer sowie gegebenenfalls weitere Zusatzstoffe werden vorzugsweise vor der Trocknung dem wäßrigen Gemisch zugegeben.

Nach Vermischen der Komponenten wird die Dispersion getrocknet, vorzugsweise sprühgetrocknet oder gefriergetrocknet, besonders bevorzugt sprühgetrocknet. Hierbei kann auf bekannte Vorrichtungen, wie zum Beispiel Versprühen durch Mehrstoffdüsen oder mit der Scheibe in einem gegebenenfalls erhitzten Trockengasstrom zurückgegriffen werden. Im allgemeinen wird Luft, Stickstoff und mit Stickstoff angereicherte Luft als Trockengas eingesetzt, wobei die Trockengastemperatur im allgemeinen 250°C nicht überschreitet. Die opti-

male Temperatur des Trockengases kann in wenigen Versuchen ermittelt werden; oft haben sich Trockengastemperaturen über 60°C besonders bewährt.

Zur Erhöhung der Lagertemperatur, beispielsweise um ein Verbacken und Verblocken zu verhindern und/oder um die Rieselfähigkeit des Pulvers zu verbessern, kann das Pulver mit einem Antiblockmittel c) versetzt werden. Dies erfolgt vorzugsweise solange das Pulver noch fein verteilt ist, zum Beispiel noch im Trockengas suspendiert ist. Insbesondere wird das Antiblockmittel getrennt aber gleichzeitig mit der Dispersion in die Trocknungsvorrichtung dosiert.

Soll die Tackifierpulver-Zusammensetzung ein oder mehrere Neutralisationsmittel enthalten, so werden diese vorzugsweise in fester Form dem Tackifierpulver zugesetzt. Die Neutralisationsmittel können auch getrennt aber gleichzeitig mit der Dispersion in die Trocknungsvorrichtung dosiert werden. Für diese Verfahrensvariante hat sich die Sprühtrocknung besonders bewährt.

Die Tackifierpulver-Zusammensetzung wird den klebrig zu modifizierenden pulverförmigen Klebemitteln oder wäßrigen Klebemitteldispersionen zugegeben. Das Tackifierpulver kann dabei in Pulverform oder in Form einer wäßrigen Dispersion zugegeben werden. Die Einsatzmenge liegt dabei im allgemeinen bei 1 bis 150 Gew% Tackifierpulver, bezogen auf das Basispolymerisat im Klebemittel.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind pulverförmige Klebemittel und wäßrige Klebemitteldispersionen, welche die Tackifierpulver-Zusammensetzung in Pulverform oder in Form deren wäßrigen Redispersion enthalten.

Geeignete Klebemittelpulver oder wäßrige Klebemitteldisper-

sionen sind solche auf der Basis von wasserunlöslichen Polymerisaten aus der Gruppe der Homo- und Copolymerisate von Vinylestern, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, Styrol und Vinylchlorid oder einem Gemisch der genannten Basispolymerisate.

Geeignete Vinylester-Homo- oder -Copolymerisate enthalten ein oder mehrere Monomereinheiten aus der Gruppe der Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Carbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen. Geeignete (Meth)acrylsäureester-Polymerisate sind Homo- und Copolymerisate der Acrylsäure und Methacrylsäure mit unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 18 C-Atomen.

Bevorzugte Vinylester sind Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyllaurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α-verzweigten Monocarbonsäuren mit 5 oder 9 bis 10 C-Atomen, beispielsweise VV5^R, VeoVa9^R oder VeoVa10^R. Besonders bevorzugt ist Vinylacetat.

Bevorzugte Methacrylsäureester oder Acrylsäureester sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylacrylat, iso-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat. Besonders bevorzugt sind Methylacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Beispiele für geeignete Vinylester-Polymerisate sind:
Vinylester-Homopolymerisate wie Vinylacetat-Homopolymerisat;
Vinylester-Ethylen-Copolymere wie Vinylacetat-Ethylen-Copolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 60 Gew%;

Vinylester-Ethylen-Vinylchlorid-Copolymerisate wie Vinylacetat-Ethylen-Vinylchlorid-Copolymere mit einem Ethylengehalt von 1 bis 40 Gew% und einem Vinylchlorid-Gehalt von 20 bis 80 Gew%;
Vinylacetat-Copolymere mit 1 bis 50 Gew% eines oder mehrerer copolymerisierbarer Vinylester wie Vinyllaurat, Vinylpivalat, Vinyl-2-ethylhexansäureester, Vinylester einer α-verzweigten Carbonsäure, insbesonders Versaticsäure-Vinylester (VeoVa9^{R}, VeoVa10^{R}), welche gegebenenfalls noch 1 bis 40 Gew% Ethylen enthalten;
Vinylester-Acrylsäureester-Copolymerisate mit 30 bis 90 Gew% Vinylester, insbesonders Vinylacetat, und 1 bis 60 Gew% Acrylsäureester, insbesonders n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, welche gegebenenfalls noch 1 bis 40 Gew% Ethylen enthalten;
Vinylester-Acrylsäureester-Copolymerisate mit 30 bis 75 Gew% Vinylacetat, 1 bis 30 Gew% Vinyllaurat oder Vinylester einer α-verzweigten Carbonsäure, insbesonders Versaticsäure-Vinylester, 1 bis 30 Gew% Acrylsäureester, insbesonders n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat, welche gegebenenfalls noch 1 bis 40 Gew% Ethylen enthalten;
Vinylester-Copolymerisate mit Estern der Maleinsäure oder Fumarsäure wie Diisopropyl-, Di-n-butyl, Di-t-butyl-, Di-ethylhexyl-, Methyl-t-butyl-Ester, beispielsweise Vinylacetat-Copolymerisate mit 10 bis 60 Gew% eines oder mehrerer der genannten Malein-/Fumarsäure-Ester, welche gegebenenfalls noch Ethylen oder weitere copolymerisierbare Vinylester wie Vinyllaurat oder Versaticsäure-Vinylester enthalten.

Beispiele für geeignete (Meth)acrylsäurepolymerisate sind:
Homopolymerisate von n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat;
Copolmerisate mit 35 bis 65 Gew% Methylmethacrylat, 65 bis 35 Gew% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat.

Beispiele für Vinylchlorid-Polymerisate sind neben den obengenannten Vinylester/Vinylchlorid-Copolymerisaten Vinylchlorid-Ethylen-Copolymere.

Beispiele für Styrol-Polymerisate sind Styrol-Butadien-Copolymere und Styrol-Acrylsäureester-Copolymere wie Styrol-n-Butylacrylat oder Styrol-2-Ethylhexylacrylat mit einem Styrol-Gehalt von jeweils 1 bis 70 Gew%.

Gegebenenfalls enthalten die genannten Polymerisate noch 0.05 bis 30.0 Gew%, vorzugsweise 0.5 bis 15 Gew%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerisats, ein oder mehrere Hilfsmonomereinheiten zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit, zur Vernetzung oder zur Modifikation der Haftungseigenschaften.

Geeignete Hilfsmonomere zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit sind beispielsweise α,β-monoethylenisch ungesättigte Mono- und Dicarbonsäuren und deren Amide, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylamid, Methacrylamid; ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren bzw. deren Salze, vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-propansulfonat und/oder N-Vinylpyrrolidon.

Vernetzend wirkende Monomereinheiten sind vorzugsweise zu 0.5 bis 5.0 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymerisats, im Polymerisat enthalten. Beispiele hierfür sind N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid; N-(Alkoxymethyl)acrylamide oder N-(Alkoxymethyl)methacrylamide mit einem C_1- bis C_6-Alkylrest, wie N-(Isobutoxymethyl)-acrylamid (IBMA), N-(Isobutoxymethyl)-methacrylamid (IBMMA), N-(n-Butoxymethyl)-acrylamid (NBMA), N-(n-Butoxymethyl)-methacrylamid (NBMMA); mehrfach ethylenisch ungesättigten Comonomere wie Ethylenglycoldiacrylat, 1,3-Butylenglycoldiacrylat, 1,4-

Butylenglycoldiacrylat, Propylenglycoldiacrylat, Divinyladipat, Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmaleat, Diallylphthalat, Diallylfumarat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat oder Triallylcyanurat.

Insbesonders eignen sich die mit dem Tackifierpulver modifizierten Klebemittelpulver oder wäßrigen Klebemitteldispersionen zum Einsatz in Haftklebstoffen, Fußbodenklebstoffen und in Bauklebern.

BEISPIELE:

Verwendete Substanzen:

Tackifier T-1:
Snowtack-52CF: Emulgatorstabilisierte wäßrige Emulsion eines Kolophoniumharzes mit einem Festgehalt von 50 % der Fa. Tenneco.

Dispersion DI-1:
Emulgatorstabilisierte wäßrige Dispersion mit einem Festgehalt von 60 % auf der Basis eines Vinylacetat-Ethylen-Ethylhexylacrylat-Copolymeren mit einem 2-Ethylhexylacrylatgehalt von 48 Gew%, einem Vinylacetat-Gehalt von 36 Gew% und einem Ethylengehalt von 16 Gew%.

Dispersionspulver DP-1:
Redispergierbares Pulver auf Basis der Dispersion DI-1 mit 20 Gew.%, bezogen auf den Festgehalt der Basisdispersion, Polymethacrylsäure als Verdüsungsschutzkolloid.

Verdüsungsschutzkolloid Sokalan-CP13:
Sokalan CP13 ist eine modifizierte Polyacrylsäure mit einem

Molekulargewicht von ca. 20000 der Fa. BASF.

Verdüsungsschutzkolloid Versicol-K11:
Versicol-K11 ist eine Polymethacrylsäure mit einem Molekulargewicht von ca. 10000 der Fa. Allied Colloids.

Verdüsungsschutzkolloid Suparex-PD41
Suparex-PD41 ist ein niedermolekulares Phenolsulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukt der Fa. Hodgson, UK.

Verdüsungsschutzkolloid Vinnapas M13/140:
Vinnapas M13/140 ist ein Polyvinylalkohol mit Hydrolysierungsgrad 86-89 Mol% der Wacker-Chemie GmbH.

Beispiel 1:
4000 Gew.Teile Tackifier T-1, 1600 Gew.Teile Versicol-K11 als 25 %-ige wäßrige Lösung (20 % auf T-1-Harz) wurden gründlich gemischt. Der pH-Wert der Dispersion betrug 3,8. Die Mischung wurde mittels einer Zweistoffdüse sprühgetrocknet. Als Verdüsungskomponente diente auf 3 bar vorgepreßte Luft; die gebildeten Tröpfchen wurden mit auf 120°C erhitzter Trocknungsluft im Gleichstrom getrocknet. Das erhaltene trockene Pulver wurde mit 10 Gew% eines handelsüblichen Antiblockmittels auf Kaolin-Basis abgemischt.

Beispiel 2:
4000 Gew.Teile Tackifier T-1, 1429 Gew.Teile Sokalan-CP13 als 28 %-ige wäßrige Lösung (20 % auf T-1-Harz) wurden gründlich gemischt. Der pH-Wert der Mischung betrug 3,9. Die Pulverherstellung erfolgte analog zu Beispiel 1.

Beispiel 3:
4000 Gew.Teile Tackifier T-1, 851 Gew.Teile Suparex-PD41 als 47 %-ige wäßrige Lösung (20 % auf T-1-Harz) wurden gründlich gemischt. Der pH-Wert der Mischung betrug 6,9. Die Pulver-

herstellung erfolgte analog zu Beispiel 1.

Vergleichsbeispiel 1:
4000 Gew.Teile Tackifier T-1, 3636 Gew.Teile M13/140 als 11 %-ige wäßrige Lösung (20 % auf T-1-Harz) wurden gründlich gemischt. Der pH-Wert der Mischung betrug 7,6. Die Pulverherstellung erfolgte analog zu Beispiel 1.

Anwendungstechnische Untersuchungen:

Desaktivierung des Verdüsungsschutzkolloids:

Zur Untersuchung der Desaktivierung des Verdüsungsschutzkolloids wurde der Einfluß des pH-Werts der zu verdüsenden Dispersion auf die Redispergierbarkeit der daraus erhältlichen Tackifierpulver untersucht. Dazu wurden 50 g des jeweiligen Tackifierpulvers in 50 g Wasser eingerührt und die Redispergierbarkeit qualitativ bewertet. Tabelle 1 zeigt, wie durch Neutralisation des Schutzkolloids dieses desaktiviert wird und durch einfache pH-Änderung aus redispergierbaren Systemen nicht redispergierbare werden. Je schlechter die Redispergierbarkeit in diesem Test, desto besser ist die klebrigmachende Wirkung beim Einsatz als Tackifier.

Tabelle 1:

Tackifierpulver	pH des Verdüsungsansatzes	Redispergierbarkeit
Beispiel 1	3,8	gut
Beispiel 2	3,9	gut
Beispiel 3	6,9	mäßig
Vergl.bsp. 1	3,4	sehr schlecht

Testung der Klebrigkeit:

Zur Testung des klebrigmachenden Effektes des erfindungsgemäßen Tackifierpulvers wurden jeweils wäßrige Klebemittel-Dispersionen der im folgenden genannten Zusammensetzungen hergestellt. Zur Herstellung der wäßrigen Klebemitteldispersionen wurden als Ausgangsmaterialien die Dispersion DI-1, eine 50 %-ige Redispersion des Dispersionspulvers DP-1 sowie eine 50 %-ige Redispersion des Tackifierpulvers aus Beispiel 1 eingesetzt.

Klebemittel 1 (Vergleich):
Wäßrige Redispersion von Dispersionspulver DP-1 mit einem Festgehalt von 50 %.

Klebemittel 2:
Mischung der Redispersionen des Dispersionspulvers DP-1 und des Tackifierpulvers aus Beispiel 1 in einem Gewichtsverhältnis von 60/40 mit einem pH-Wert der Mischung von 3,9.

Klebemittel 3:
Mischung der Redispersionen von DP-1 und Tackifierpulver aus Beispiel 1 im Gewichtsverhältnis von 60/40. Der pH-Wert der Mischung wurde mit Ammoniak auf pH 7,3 eingestellt.

Klebemittel 4:
Mischung aus Dispersion DI-1 und Redispersion des Tackifierpulvers aus Beispiel 1 im Gewichtsverhältnis 60/40 (Festgehalt auf Festgehalt berechnet). Der pH-Wert der Mischung betrug 4,4.

Klebemittel 5:
Mischung aus Dispersion DI-1 und Redispersion des Tackifier-

pulvers aus Beispiel 1 im Gewichtsverhältnis 60/40 (Festgehalt auf Festgehalt berechnet). Der pH-Wert der Mischung wurde mit Ammoniak auf pH 7,3 eingestellt.

Diese Klebemittel-Dispersionen wurden auf eine Weich-PVC-Folie mit einem Kastenrakel in gleichmäßiger Dicke in einer solchen Menge aufgetragen, daß nach der Trocknung ein Trockenauftragsgewicht von ca. 50 g/m^2 erhalten wurde. Die Trocknung erfolgte während 30 Minuten bei 70°C im Umlufttrockenschrank. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Oberflächenklebrigkeit der Beschichtungen geprüft. Dazu wurde die Klebrigkeit durch Antippen mit dem vorher gesäuberten Finger beurteilt und qualitativ bewertet. Außerdem wurde zur Prüfung der Klebrigkeit Schreibmaschinenpapier (80 g/m^2) mit dem Daumen 5 Sekunden mit gleichmäßigem Druck auf die Oberfläche der Beschichtungen gepreßt und danach sofort wieder abgezogen. Das Verhalten beim Abziehen wurde qualitativ beurteilt.
Die Testergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2:

Klebemittel	Oberflächenklebrigkeit geprüft durch	
	Antippen	Papierabzug
1	trocken	keine Adhäsion
2	leicht klebrig	Knistern beim Ablösen
3	klebrig	leichter Faserausriß
4	klebrig	leichter Faserausriß
5	stark klebrig	vollständiger Papierausriß

Patentansprüche

1. In Wasser redispergierbare Tackifierpulver-Zusammensetzungen enthaltend
 a) ein oder mehrere klebrigmachende Substanzen,
 b) 2 bis 50 Gew%, bezogen auf die Gesamttrockenmasse der klebrigmachenden Substanzen, einer oder mehrerer Verbindungen aus der Gruppe der wasserlöslichen, niedermolekularen Homo- oder Co-Polymerisate von olefinisch ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren oder deren Anhydriden, welche als Copolymerisate noch 2 bis 50 Mol% weiterer radikalisch polymerisierbarer Monomere enthalten, und der Phenolsulfonsäure-, Melaminsulfonsäure-, Naphthalinsulfonsäurekondensate,
 c) 0 bis 30 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht polymerer Bestandteile, Antiblockmittel, sowie
 d) 0 bis 50 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, weiterer Zusatzstoffe.

2. Tackifierpulver-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als klebrigmachende Substanzen Kolophoniumharze und deren Derivate, Kohlenwasserstoffharze, Polyterpenharze, Cumaron-Inden-Harze, Terpen-Phenol-Harze; hochsiedende Flüssigkeiten wie Butyldiglykolacetat, Butyldiglykol, Propylendiglykolether oder -ester, (2-Hydroxyethyl)phenylether; Weichmacher wie Phthalsäureester, Sebazinsäureester, Adipinsäureester; oder Gemische der genannten Substanzen enthalten sind.

3. Tackifierpulver-Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente b) wasserlösliche, nicht-neutralisierte oder teilneutralisierte Homo- oder Copolymerisate von olefinisch ungesättigten Mo-

no- oder Dicarbonsäuren oder deren Anhydride enthalten sind.

4. Tackifierpulver-Zusammensetzung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente b) Homo- oder Copolymerisate von Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure(anhydrid), mit einem Molekulargewicht $\leq$ 150000 g/mol enthalten sind.

5. Tackifierpulver-Zusamensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure, Copolymere mit Acrylsäure-, Methacrylsäure- oder Maleinsäure(anhydrid)-Einheiten und Einheiten damit copolymerisierbarer Monomere, wobei der Säureanteil in diesen Copolymeren über 80 Mol% liegt, enthalten sind.

6. Pulverförmige Klebemittel und wäßrige Klebemitteldispersionen auf der Basis von wasserunlöslichen Polymerisaten aus der Gruppe der Homo- und Copolymerisate von Vinylestern, Acrylsäureestern, Methacrylsäureestern, Styrol und Vinylchlorid oder einem Gemisch der genannten Basispolymerisate, welche die Tackifierpulver-Zusammensetzung gemäß Anspruch 1 bis 5 in Pulverform oder in Form deren wäßrigen Redispersion enthalten.

7. Verwendung der pulverförmigen Klebemittel und wäßrigen Klebemitteldispersionen gemäß Anspruch 6 in Haftklebstoffen, Fußbodenklebstoffen und in Bauklebern.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCT/EP 97/00172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09J193/00 C09J133/02 C09J191/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08J C09J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 92 08614 A (PEARLE INC) 29 May 1992 ---	
A	EP 0 620 243 A (BASF AG) 19 October 1994 cited in the application ---	
A	EP 0 490 191 A (BASF AG) 17 June 1992 cited in the application -----	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 May 1997	-6. 06. 97

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Leroy, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int ional Application No
PCT/EP 97/00172

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9208614 A	29-05-92	US 5326413 A	05-07-94
		AU 9072791 A	11-06-92
EP 0620243 A	19-10-94	DE 4312303 A	20-10-94
		US 5534571 A	09-07-96
EP 0490191 A	17-06-92	DE 4039781 A	17-06-92
		JP 4275382 A	30-09-92
		US 5196468 A	23-03-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/00172

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09J193/00 C09J133/02 C09J191/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08J C09J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 92 08614 A (PEARLE INC) 29.Mai 1992 ---	
A	EP 0 620 243 A (BASF AG) 19.Oktober 1994 in der Anmeldung erwähnt ---	
A	EP 0 490 191 A (BASF AG) 17.Juni 1992 in der Anmeldung erwähnt -----	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
28.Mai 1997	- 6. 06. 97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Leroy, A

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlic. ..en, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. onales Aktenzeichen
PCT/EP 97/00172

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9208614 A	29-05-92	US 5326413 A	05-07-94
		AU 9072791 A	11-06-92
EP 0620243 A	19-10-94	DE 4312303 A	20-10-94
		US 5534571 A	09-07-96
EP 0490191 A	17-06-92	DE 4039781 A	17-06-92
		JP 4275382 A	30-09-92
		US 5196468 A	23-03-93